

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-085304

(43)Date of publication of application : 18.03.1992

(51)Int.Cl.

C08F 4/648

C08F136/06

(21)Application number : 02-198713

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 26.07.1990

(72)Inventor : MATSUDA TERUHIKO

YAO TERUTAKA

MIHARA TAISUKE

HANEDA NOBUHIDE

(54) PRODUCTION OF CIS-1, 4-POLYBUTADIENE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a cis-1,4-polybutadiene while preventing the formation of a gel during the polymerization by polymerizing 1, 3-butadiene in the presence of a catalyst comprising an organoaluminum halide compound, a transition metal compound and water in an inert organic solvent in such a manner that the water is dispersed in the above solvent specified conditions.

CONSTITUTION: A process for producing a cis-1,4-polybutadiene by polymerizing 1,3-butadiene in the presence of a catalyst comprising an organoaluminum halide compound (e.g. diethylaluminum monochloride), a transition metal compound (e.g. cobalt octoate) and water in an inert organic solvent (e.g. benzene and n-butane), wherein a necessary amount of the water is passed through a porous filter medium (e.g. sintered stainless filter) having a pore diameter of 5 μ m or below and is dispersed in the solvent or a solution of the 1,3-butadiene in the solvent.

④ 公開特許公報 (A) 平4-85304

④ Int. CL.⁵
C 08 F 4/648
136/06識別記号
MFG
MPK序内整理番号
8016-41
8416-43

④ 公開 平成4年(1992)3月18日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

④ 発明の名称 シス1, 4-ポリブタジエンの製造方法

④ 特願 平2-199713

④ 出願 平2(1990)7月26日

④ 発明者 松田 照彦 山口県徳山市那智町2番1号 日本ゼオン株式会社徳山工場内

④ 発明者 八尾 照隆 山口県徳山市那智町2番1号 日本ゼオン株式会社徳山工場内

④ 発明者 三原 麟典 山口県徳山市那智町2番1号 日本ゼオン株式会社徳山工場内

④ 発明者 羽田 信英 山口県徳山市那智町2番1号 日本ゼオン株式会社徳山工場内

④ 出願人 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

明細書

1. 発明の名称

シス1, 4-ポリブタジエンの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 不活性有機溶媒中で、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物、遷移金属化合物及び水から成る触媒の存在下に1, 3-ブタジエンを重合してシス1, 4-ポリブタジエンを製造するに際し、必要量の水を5ミクロン以下の孔径を有する多孔質触媒を過して不活性有機溶媒又は1, 3-ブタジエンの不活性有機溶媒溶液に分散させることを特徴とするシス1, 4-ポリブタジエンの製造方法。

(2) 水を、水及び重合溶媒としての不活性有機溶媒に可溶な前記以外の不活性有機溶媒と共に該多孔質触媒を満す請求項(1)記載の製造方法。

(3) ゲル化抑制剤として、リン酸トリエチル化合物、アシル酸トリエチル化合物、チオ尿素化合物、チオジプロピオン酸ジエチル化合物

物及びテオール等から選択される少なくとも1種の化合物を更に添加する請求項(1)及び(2)記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(実業上の利用分野)

本発明はハロゲン含有の有機アルミニウム化合物、遷移金属化合物及び水から成る重合触媒を用いて、ゲル化重合体の生成が少なく、スケール付着防止効果に優れたシス1, 4-ポリブタジエンの製造方法に関するものである。

(従来の技術)

ハロゲン含有の有機アルミニウム化合物、遷移金属化合物及び水から成る重合触媒を用いて1, 3-ブタジエンを重合してシス1, 4-ポリブタジエンを製造する方法が従来から行われている。水の使用は重合活性を高める反面、多量のゲル化重合体(以下では単にゲルと称する)を生成する。生成した多量のゲルは重合機、攪拌機あるいは配管に付着し、長時間にわたる重合反応を維持することができないという問題点がある。

又、供られたポリアタジエン中にもゲルが存在するため、ポリアタジエンの用途が制約されるという問題点もある。

無機成分の水は、水が溶解したアタジエンあるいは不活性有機溶媒を使用して重合系に添加することもできるが、水を所定量とするために無水のアタジエンあるいは無機溶媒を併用する必要があり操作が複雑となるので、この方法は通常は使用されない。

通常使用される方法は、水を直接、重合溶媒あるいは1, 3-アタジエンの重合溶媒溶液に添加し、攪拌によって分散させる方法である。方法的には簡単であるがゲルの生成が著しく改善が求められている。

ゲル化を抑制する方法として、ゲル化抑制剤としてハイドロキノン系あるいはフェノール系の化合物を使用する方法(特公昭67-15765号公報)、チオジプロピオン酸ジエステルを使用する方法(特公昭43-9786号公報)などが盛んに盛んに述べられている。これらの抑制剤は多量使用すれば

効果はあるが、重合活性を低下させるため、重合溶媒の使用量を多くしなければならない問題点がある。さらには、生成ポリアタジエンの加工性等の品質にも悪影響を及ぼす問題点がある。

(発明が解決しようとする課題)

本発明者は上記の背景に鑑み、無機成分の水を直接重合溶媒等に分散させて使用する場合において、ゲル化の抑制されたシス1, 4-ポリアタジエンの重合法を開発すべく検討研究した結果、必要量の水を多孔質織維を通して重合溶媒としての不活性有機溶媒又は1, 3-アタジエンの不活性有機溶媒溶液中に分散させることによってゲル化が抑制され、又更に少量のゲル化抑制剤の併用により、重合触媒を增量することなく著しいゲル化抑制効果が得られることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

(課題を解決するための手段)

かくして本発明によれば、不活性有機溶媒中で、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物、遷移金属化合物及び水から成る触媒の存在下に、1, 3-

アタジエンを重合してシス1, 4-ポリアタジエンを製造するに際し、必要量の水を5ミクロン以下の乳液を有する多孔質織維を通して不活性有機溶媒又は1, 3-アタジエンの不活性有機溶媒溶液に分散させることを特徴とするシス1, 4-ポリアタジエンの製造方法が提供される。

本発明の重合方法は、無機成分の水を直接、重合溶媒あるいは1, 3-アタジエンの重合溶媒溶液に分散させる際に、多孔質織維を通して分散させる点が特徴である。

本発明で使用する重合触媒は公知の触媒である。ハロゲン含有有機アルミニウム化合物としては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソオクチルアルミニウムモノクロライドなどのジアルキルアルミニウムモノクロライドなどが具体例として挙げられる。これらのハロゲン含有有機化合物の使用量は、1, 3-アタジエンの全量1モル当たり0.2~1.5ミリモルの範囲である。

遷移金属化合物としては、コバルト又はニッケル化合物が使用され、特にコバルト化合物が实用

される。例えば、コバルトアセチルアセトキート、コバルトオクタエート、コバルトナフトキート、コバルトベンゾエートなどが挙げられるが、重合溶媒に可溶な化合物であればどのような化合物も使用できる。遷移金属化合物の使用量は、1, 3-アタジエンの全量1モル当たり通常0.003~0.02ミリモルの範囲である。

水は、無害、重合活性あるいは1, 3-アタジエンの重合溶媒溶液にハロゲン含有有機アルミニウム化合物を添加する前にこれらの液体に分散させるが、多孔質織維を通して分散させるのが本発明の特徴である。

水は、通常、重合溶媒あるいは1, 3-アタジエンの重合溶媒溶液にハロゲン含有有機アルミニウム化合物を添加する前にこれらの液体に分散させるが、多孔質織維を通して分散させるのが本発明の特徴である。

本発明で使用する多孔質織維は孔径が5ミクロン以下であることが好ましい。5ミクロンを超えるとゲル化抑制効果は不十分となる。さらに好ましくは2ミクロン以下である。

多孔質樹脂材の材質は特に規定されず、ステンレス鋼、黄銅、ニッケル基の耐熱合金、炭素、グラファイト、アランダム、シリカ、陶磁器などが挙げられ、多孔質樹脂材はこれらの材料を焼成したものである。

水は單独で、あるいは水及び後記の重合樹脂と共に該樹脂材を通してることもでき、後者の場合にはゲル化抑制効果はさらに改善される。不活性樹脂と共にとは水と該樹脂を同時に、あるいは水を該樹脂に溶解した溶液として該樹脂材を通してこれを重合する。該不活性樹脂樹脂としてはメタノール、エタノール、エーテル、1-ブロノノール、1,50-ブロノノール、1-アクノール、エチレングリコールなどのアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アテルセルソルアなどのエーテル類が有効的な例として挙げられる。これらの不活性溶媒の使用量は、重合反応、ポリアクリレンの品質への影響を考慮すると、使用する水のモル数以下であることが望ましい。

ビレン、ブチナーなどのオーロレフィン類などを所望により適量使用することができる。さらに、所望により、ゲル化抑制剤、例えばオーブロビオン酸のジステル（特公昭43-9756号公報）：4、4-チオビス（3-メチル-6-ヒーフチルフェノール）、2、5-ジ-1-アチルヒドロキノン、2、5-ジ-1-アミルヒドロキノン（特公昭57-15766号公報）などの公知のゲル化抑制剤、リソチトリエステル化合物、例えばトリメチルホスフエート、トリエチルホスフエート、トリフェニルホスフエートなど；亞リン酸トリエステル化合物、例えばトリメチルホスフアイト、トリエチルホスフアイト、トリアチルホスフアイト、トリフェニルホスフアイト、トリス（メニルフェニル）ホスフアイトなど；チオ尿素化合物、例えばオーブロビン、N、N-ジエチルチオ尿素、N、N-ジアクリルチオ尿素など；チオール類、例えばヨウアクリルアルカブタン、ヨードデシルアルカブタン、2-メルカブタン、1-ヨードデシルアルカブタン、2-メルカブ

ゲル化抑制効果は水の分散状態と関係があると思われる。水の分散状態が良好な場合には重合系（1、3-アクリレンの重合溶液溶液）は無色ないし淡黄色の清透な溶液であるが、分散状態が不良の場合には水酸化アルミニウムの形成などにより重合系は濁ったり、あるいは沈殿物が確認される。

重合溶媒としての不活性有機溶媒は、シス1、4-ボリアクリレンを溶解し、触媒の活性に影響を及ぼさないものであれば特に制限されず、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキタノンなどの脂環族炭化水素、1-ブタノン、1-ヘキサン、1-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素などが並んで、あるいは2種類以上組み合わせて使用される。

本発明の重合方法においては、通常使用される分子量調節剤、例えばアレン、1、2-アクリレン、1、2-ベンタジエン、1、5-シクロオクタジエンなどの非共役ジエン類、エチレン、ブロ

アトベンゾテアゾールなどの化合物を使用することによって、ゲル化抑制効果をさらに向上させることができる。ゲル化抑制剤の使用量は通常、1、3-アクリレン1モル当たり0.002～0.06モリモル程度である。このようなゲル化抑制剤を使用しても、本発明においては重合活性は低下しないので、触媒の使用量を増量する必要はない。

本発明においては、重合は、通常5～80℃、好ましくは15～70℃の温度で行われる。所定の添加量に達した時点で、常法に従って重合反応を停止し、触媒残渣を除去した後、ステークストリッピング等の粗面手段を用いてポリアクリレンを回収し、乾燥する。

（発明の効果）

本発明方法を実施することにより、重合中のゲルの発生が著しく抑制され、重合反応率、選擇率あるいは配管へのゲルの付着が少なくなり、長期にわたる連続運転が可能となる。また、得られるポリアクリレンは実質的にゲルを含まないので、ポリアクリレンの用途が制限されることもない。

(実施例)

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

実施例 1

複作用、冷却用ジャケットおよび温度冷却器の付いた容積 250 ml のステンレス製重合反応器を 2 基並列に設け、以下のようにして連続重合を行なった。

混合液 1 kg 中に、1. ジープタジエンを 135 g 含むベンゼン、ループタン、1. ジープタジエン混合液を毎時 7.0 kg で混合槽中を供給する中、1. 5-シクロオクタジエンを毎時 0.5 ミリモル、また、孔径 2.5 クロンのステンレス製焼結フィルターを通して水を毎時 3.5 ミリモル添加、分散させた。この混合液に更にジエチルアルミニウムモノクロライドを毎時 1.20 ミリモル (ベンゼン溶液として) 添加しながら重合反応器に導入した。コバルトオクトエートを毎時 0. 9 ミリモル添加し、20 °C、搅拌時間 2 時間で 120 時間の連続重合を行なった。2 基目の反応器から収取したシスボ

リブタジエンの溶液を連続して抜き出し、これに老化防止剤を溶解させたメタノールを添加して重合反応を完全に停止させた。ステームストリッピングによりシスボリブタジエンを収取し、80 °C で 1 時間熱風乾燥した。

シスボリブタジエン中のゲル含有量ならびに重合反応器へのスケール付着状況を観察した。結果を第 1 表に示した。なお、ゲル含有量は以下の方法により評価し、ゲル数として示した。

ゲル数: 5 g のボリブタジエンをキシレン 250 ml に溶解し、2 号珪紙 (東洋珪紙社製) を取り付けた漏斗 ? cm のフランジ部で紙圧下に捺下する。捺下後、漏斗にスダン田のキシレン溶液を噴霧し、漏斗で乾燥した後、洋色で染色した 0. 1 mm 以上の微細を有するゲルの個数を肉眼で数える。

実施例 2

水およびエタノールをモル比で 1 对 0. 9 の割合で予めしたエタノール水を、水分として溶剤 3.5 ミリモルとなるように使用する以外は実施例 1 と同じ条件で連続重合を行なった。

1 と同じ条件で連続重合を行なった。結果を第 1 表に示した。

実施例 3 ~ 6

1. 5-シクロオクタジエンと共にトリメチルホスフェートを毎時 0. 0 ミリモル添加することなく、ステンレス製焼結フィルターを通して毎時 3.5 ミリモルの水を毎時 0.5 ミリモルのメタノールを同時に添加すること以外は実施例 1 と同じ条件で連続重合を行なった。

また、第 1 表に示したように、ゲルカット剤の種類を代え、あるいはメタノールをエタノールに代えて同様に連続重合を行なった。以上の結果を第 1 表に示した。

比較例 1

水をステンレス製焼結フィルターを過ぎずに添加する以外は実施例 1 と同じ条件で連続重合を行なった。結果を第 1 表に示した。

比較例 2

ゲルカット剤としてトリメチルホスフェートを添加する以外は比較例 1 と同様にして連続重合を行

なった。結果を第 1 表に示した。

第 1 表

実験番	水の添加方法	ゲル化抑制剤 (添加量: 1%モル)	重合硬化率 (%)	ゲル率 (%)	スケール付着状況
1	端端フィルターを通す 水のみ	なし	82	12	重合反応器、搅拌翼、重合反応器筒 の連結部にポリブタジエンの微細形 成
2	紙絞フィルターを通す 水とエタノールの混合物	なし	80	7	搅拌部にポリブタジエンの微細形 成
3	端端フィルターを通す 水とメタノールの混合物	トリメチルボスフェート (0.0057)	76	1	重合反応器、搅拌翼、搅拌部に のいずれにもスケール付着なし
4	同上	N,N-ジエチル塩酸 (0.012)	78	2	同上
5	同上	2-メルカプトベンゾチアゾール (0.024)	74	2	同上
6	同上	ジステアリルオブロビオエート (0.036)	80	6	同上
(1)	水のみ	なし	76	80 以上	搅拌部50時間で止止。搅拌翼 に3~4mm厚のスケール付着 搅拌部を遮蔽
(2)	同上	トリメチルボスフェート (0.0057)	76	37	搅拌部90時間で止止。搅拌翼 に2~3mmのスケ ール付着

は) () は比較例を示す。

・ゲル化抑制剤の添加量は 1, 2-ブタジエン 1 モル量の量である。
・第 1 回の重合は全て 1, 2-ブタジエン 1 モル各 250ml 搅拌およびアルミニウム触媒を
それぞれ 0.005 モル、0.036 モル使用。

特許出願人

日本ゼオン株式会社

